Ueber die Einwirkung

von

Säurechloriden und Bromiden auf Chinone.

INAUGURAL-DISSERTATION,

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät zu Marburg

vorgelegt von

Hermann Schulz
aus Frankfurt a. M.

Marburg.
Universitäts-Buchdruckerei. (R. Friedrich).
1883.

Ueber die Einwirkung

von

Säurechlorüren und Bromiden auf Chinone.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät zu Marburg

vorgelegt von

Hermann Schulz

aus Bergen a. R.

Marburg

1885

Herrn

Professor Dr. J. J. Rein

gewidmet

vom Verfasser.

Herrn

Professor Dr. J. J. Rein

gewidmet

vom Verfasser.

Im Jahre 1868 veröffentlichte Graebe[1]) eine Abhandlung, betitelt »Untersuchungen über die Chinongruppe«. In dieser Arbeit beschreibt derselbe die Einwirkung von Chloracetyl auf Tetra- und Trichlorchinon und knüpft daran eine theoretische Betrachtung über die hierbei stattfindenden Processe:

Tetrachlorchinon wurde mit etwa dem doppelten Gewichte Chloracetyl in einer zugeschmolzenen Röhre auf 160—180° erwärmt, wobei sich dasselbe vollständig auflöste. Nach dem Oeffnen der Röhre entwichen Ströme von Salzsäuregas; der Röhreninhalt war fast ganz erstarrt. Beim Auswaschen desselben mit Wasser und dann mit verdünnter Natronlauge blieben glänzende Prismen zurück, welche nach dem Sublimiren bei 245°C schmolzen und der Analyse zufolge die Zusammensetzung des Biacetyltetrachlorhydrochinons hatten.

Graebe erklärte sich die oben beschriebene Reaktion durch die Annahme, dass bei der Einwirkung des Chloracetyls die seiner Ansicht nach mit einander verbundenen Sauerstoffatome des Chinons auseinander gerissen würden und sich an das eine derselben Acetyl, an das andere Chlor anlagern:

$$C_6Cl_4\begin{cases}O\\O\end{cases}> + C_2H_3O,Cl = C_6Cl_4\begin{cases}O\,.\,C_2H_3O\\O\,.\,Cl\end{cases}$$

Auf diese so gebildete hypothetische Verbindung wirke dann ein zweites Molekül Chloracetyl nach folgender Gleichung ein:

---

1) Ann. 146, 1. —

$$C_6Cl_4\begin{cases}O.C_2H_3O\\O.Cl\end{cases}+C_2H_3O,\ Cl=C_6Cl_4\begin{cases}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{cases}+Cl_2$$

Dass bei der Reaktion Salzsäure entweicht, während der letzten Gleichung zufolge freies Chlor auftreten müsste, glaubt Graebe darin begründet, dass das frei werdende Chlor unter Bildung von Chlorwasserstoff auf überschüssiges Chloracetyl einwirke.

Graebe gibt gleichzeitig eine zweite Erklärungsweise des angeführten Versuches: Er nimmt an, dass das in der oben angeführten hypothetischen Verbindung durch Sauerstoff gebundene Chloratom sich gegen Wasserstoff austausche, der aus dem überschüssigen Chloracetyl herausgenommen würde und dass sich als zweites Zwischenglied Monoacetyltetrachlorhydrochinon

$$C_6Cl_4\begin{cases}O.C_2H_3O\\O.H\end{cases}$$

bilde, welches dann durch Chloracetyl in das Endprodukt übergeführt wird. Als Beleg für die letztere Anschauungsweise erscheint ihm das Verhalten des Trichlorchinons gegen Chloracetyl.

Trichlorchinon wurde genau nach dem Verfahren, wie es beim Tetrachlorchinon beschrieben ist, mit Chloracetyl behandelt. Es entwich beim Oeffnen der Röhre Salzsäure, während aus dem Röhreninhalt sich farblose Krystalle ausgeschieden hatten, welche nach der Sublimation bei 240—245 °C schmolzen und mit Biacetyltetrachlorhydrochinon völlig übereinstimmten.

Auch hier werden nach Graebe erst die Sauerstoffatome auseinandergerissen:

$$C_6Cl_6H\begin{cases}O\\O\end{cases}>+C_2H_3O,Cl=C_6Cl_3H\begin{cases}O.C_2H_3O\\O.Cl\end{cases}$$

hypothetische Verbindung

und der so entstandene Körper geht dadurch, dass das mit Sauerstoff verbundene Chloratom und das Wasserstoffatom des Benzolkerns ihre Plätze tauschen, in Monoacetyltetrachlorhydrochinon über:

$$C_6Cl_3H\begin{cases}O.C_2H_3O\\O.Cl\end{cases}=C_6Cl_4\begin{cases}O.C_2H_3O\\O.H\end{cases}$$

Aus dieser zweiten hypothetischen Verbindung entsteht dann die entsprechende Biacetylverbindung:

$$C_6Cl_4\begin{cases}O.C_2H_3O\\O.H\end{cases}+C_2H_3O,\ Cl=C_6Cl_4\begin{cases}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{cases}+HCl$$

Den beiden eben beschriebenen Reaktionen stellt Graebe einen Versuch Wöhlers[1]) vom Jahre 1844 an die Seite, welcher beim Behandeln von Chinon mit concentrirter Salzsäure Monochlorhydrochinon erhielt und zwar nimmt er auch hier an, dass zunächst als Zwischenprodukt der Körper

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\OCl\end{cases}$$

entsteht, aus dem sich durch Austausch der Plätze zwischen Chlor und Wasserstoff Monochlorhydrochinon bildet. Diesen Versuch Wöhler's haben in neuester Zeit Levy und Schultz[2]) in sehr eingehender Weise studirt und sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt: Durch Einwirkung von flüssigem oder gasförmigem Chlorwasserstoff auf Chinon erfolgt Bildung von Monochlorhydrochinon, welches durch Eisenchlorid oder Chromsäuremischung in Monochlorchinon übergeht. Wird dieses mit Salzsäure behandelt, so geht es in Dichlorhydrochinon über. Letzteres liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure ein Dichlorchinon, welches Levy und Schultz als α-Dichlorchinon (159° Schmelzpkt.) bezeichnen. Beim Kochen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure verwandelt sich dasselbe in Trichlorhydrochinon, das weiter sich in Trichlorchinon überführen lässt. Das Trichlorchinon nimmt nochmals Salzsäure auf und bildet Tetrachlorhydrochinon. Dies letztere ist oxydirbar zu Tetrachlorchinon.

In derselben Weise hat Sarauw[3]), ausgehend vom Chinon, durch Behandeln desselben mit Bromwasserstoff, gebromte

1) Ann. 51, 155. — 2) Ann. 210, 133. — 3) Ann. 209, 93.

Chinone dargestellt. Die Reaktionen verlaufen hier genau in derselben Weise wie mit Salzsäure. Es entsteht zunächst Monobromhydrochinon. Von diesem gelangt man durch Vermittlung des Monobromchinons zu einem Dibromhydrochinon, welches in kleinen Quantitäten auch bei der Darstellung von Monobromhydrochinon, also bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Chinon sich bildet.

Es sei hier erwähnt, dass auch Wichelhaus[1]) bei dem Eintragen von Chinon in concentrirte Bromwasserstoffsäure die Bildung von höher gebromtem Hydrochinon neben dem Monobromderivat constatirt hat und es ihm gelungen ist, aus den Mutterlaugen ein in weissen sternförmigen Nadeln krystallisirendes Produkt zu gewinnen, dessen Zusammensetzung nahezu auf die Formel $C_6H_2Br_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ passte.

Weiterhin gelangte Sarauw nach demselben Verfahren, wie es bei den Versuchen von Levy und Schultz beschrieben worden, zu dem Di- und Tribromchinon und schliesslich zu dem Tetrabromchinon.

Levy und Schultz, sowie Sarauw ziehen aus ihren Beobachtungen übereinstimmend mit Wichelhaus den Schluss, dass sowohl das einfache Chinon als auch die gechlorten und gebromten Chinone oxydirend auf Halogenwasserstoff einwirken. Letzterer wird zu freiem Halogen oxydirt, während die Chinone selbst in die entsprechenden Hydrochinone verwandelt werden; auf diese wirkt das freie Halogen substituirend ein. Wichelhaus gibt für den Wöhler'schen Versuch folgende Gleichungen:

I. $C_6H_4O_2 + 2HCl = C_6H_4(OH)_2 + Cl_2$

II. $C_6H_6O_2 + Cl_2 = C_6H_3Cl(OH)_2 + HCl$

Es ist demnach die Annahme von Zwischenprodukten, wie das von Graebe erwähnte Derivat $C_6H_4\begin{cases}OH\\OCl\end{cases}$ nicht gerecht-

1) Berl. Ber. XII. 150, 4.

fertigt. Träten bei der Behandlung von Chinon mit Salzsäure oder Bromwasserstoff derartige Zwischenprodukte auf, so müssten Chlor- resp. Bromanil Körper von der Constitution

$$C_6Cl_4\begin{cases}OH\\OCl\end{cases} \text{ und } C_6Br_4\begin{cases}OH\\OBr\end{cases}$$

liefern Aber weder Sarauw noch Levy und Schultz konnten solche Verbindungen isoliren. Das Chlor- und das Bromanil setzen durch Oxydation, wie oben erwähnt, das Halogen in Freiheit und gehen selbst in Tetrachlor- und Tetrabromhydrochinon über.

Wenn wir nun das Verhalten der oben beschriebenen Chinone gegen Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff mit denjenigen gegen Chloracetyl vergleichen, so springt sofort eine grosse Aehnlichkeit in die Augen.

Trichlorchinon, mit Chloracetyl zusammengebracht, spaltet dasselbe, wenn wir zunächst nur die Endprodukte in's Auge fassen, in Säureradical und Chlor, und während es von letzterem ein Atom aufnimmt, lagern sich zwei Säureradicale an die beiden Chinonsauerstoffatome unter Bildung von Acetylaether an; gleichzeitig bildet das durch Chlor substituirte Wasserstoffatom vom Benzolkerne Chorwasserstoff. Andererseits zerlegen Trichlorchinon (resp. Tribromchinon) bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure (resp. Bromwasserstoffsäure) dieses in freies Halogen und Wasserstoff; letzterer reisst die Sauerstoffatome des Chinons auseinander und lagert sich an dieselben an, es entsteht Trichlor- resp. Tribromhydrochinon, während das dem Benzolkern angehörende Wasserstoffatom durch Halogen ersetzt wird unter Austritt von Halogenwasserstoff:

$$C_6Cl_3H\begin{cases}O\\O\end{cases}> + 2C_2H_3O,\ Cl = C_6Cl_4\begin{cases}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{cases} + HCl$$

$$C_6Cl_3H\begin{cases}O\\O\end{cases}> + \quad 2HCl \quad = C_6Cl_4\begin{cases}O.H\\O.H\end{cases} \quad + HCl$$

$$C_6Cl_3H\begin{cases}O\\O\end{cases}> + \quad 2HBr \quad = C_6Br_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \quad + HBr$$

Eine weitere Analogie ergibt sich aus dem Verhalten des Chlor- resp. Bromanils gegen die angeführten Agentien. Auch hier tritt bei der Einwirkung von Chloracetyl, sowie von Salzsäure und Bromwasserstoff Spaltung der Moleküle in Säureradical und freies Halogen einerseits, in freien Wasserstoff und Halogen andererseits ein; da aber sämmtliche dem Benzolkern angehörende Wasserstoffatome bereits durch Halogen substituirt sind, so wird das Halogen als solches in Freiheit gesetzt:

$$C_6Cl_4\begin{cases}O\\O\end{cases}> + 2C_2H_3O,\ Cl = C_6Cl_4\begin{cases}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{cases} + Cl_2$$

$$C_6Cl_4\begin{cases}O\\O\end{cases}> + \quad 2HCl. \quad = C_6Cl_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + Cl_2$$

$$C_6Br_4\begin{cases}O\\O\end{cases}> + \quad 2HBr \quad = C_6Br_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + Br_2$$

Es folgt hieraus, dass die Graebe'schen Versuche durch die oxydirende Wirkung des Tri- und Tetrachlorchinons erklärt werden müssen.

Da es mir nun von Interesse schien, weitere Versuche in dieser Richtung zu machen, studirte ich das Verhalten von Benzochinon, von Monochlor- und Monobromchinon gegen verschiedene Halogen-Säureanhydride, wie Acetylchlorid, Acetylbromid und Benzoylchlorid. Gleichzeitig dehnte ich meine Untersuchungen auf Thymochinon, auf α- und-β. Naphtochinon sowie auf Phenanthrenchinon aus, einestheils um die eintretenden Reaktionen genauer zu ermitteln, anderentheils um zu sehen, ob sich die angeführten Chinone gegen die genannten Reagentien alle gleich verhalten.

Es hat sich nun durch die Versuche herausgestellt, dass Benzochinon und Thymochinon analoge Reaktionsprodukte liefern, während α- und-β. Naphtochinon in anderer Weise einzuwirken scheinen. Phenantrenchinon endlich wirkt auf die oben erwähnten Reagentien den Versuchen zufolge gar nicht ein. Während Benzo- und Thymochinon, wie ich gleich näher erörtern werde, halogensustituirte Acetylaether bilden, ergab

das β-Naphtochinon halogenfreies Produkt, dessen Constitution sich wesentlich von derjenigen der erstgenannten beiden Chinone zu unterscheiden scheint. α-Naphtochinon bildete dunkelgefärbte Derivate, welche ich nicht eingehender studirte.

Was das Benzochinon betrifft, so reagirt dasselbe ziemlich leicht; durch Behandlung mit Acetylchlorid wird hauptsächlich Monochlordiacetylaether gebildet, es entsteht jedoch in geringer Menge Dichloraether. Acetylbromid wirkt schon in der Kälte ein und das erstarrte Reaktionsprodukt besteht auch der Hauptsache nach aus Monobromaether, mit einer kleinen Beimengung von Dibromdiacetylhydrochinon; bei einem Versuche gelang es mir sogar, bromfreies Hydrochinondiacetat zu isoliren. Bei dem Erhitzen von Benzoylchlorid mit Chinon entstand vorzugsweise Monochlordibenzoylat, doch hatte sich in nicht unerheblicher Menge Dibenzoylhydrochinon gebildet.

Chlorchinon wirkt auf Chlor- resp. Bromacetyl in der Weise, dass Dichlor- resp. Clorbromdiacetat entsteht. In derselben Weise geht die Reaktion von Bromacetyl auf Bromchinon vor sich: ich erhielt Dibromdiacetat. Bei allen Versuchen mit Bromacetyl wurde neben dem Entweichen von Bromwasserstoff auch das Auftreten von freiem Brom wahrgenommen; freies Chlor konnte bei den analogen Versuchen mit Acetylchlorid nicht constatirt werden.

Bei Thymochinon verlaufen die Reaktionen ganz ähnlich. Acetylchlorid und Acetylbromid lieferten jedoch nur das Monohalogenderivat, während es mir bei Benzoylchlorid auch gelang, in geringer Quantität Dichlordibenzoylat zu gewinnen. Die Acetylaether des Thymochinons setzten der Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure ungleich grössere Schwierigkeiten in den Weg als ich erwartet hatte. Ich hegte die Hoffnung, dass es mir durch Spaltung des Bromacetylhymohydrochinon's gelingen würde, das Bromthymohydrochinon und durch Oxydation hieraus das Bromthymochinon zu erhalten, welches bisher noch nicht in reinem Zustande dargestellt werden konnte. Zahlreiche

Versuche lehrten mich jedoch, dass auf diesem Wege zum Bromthymochinon zu gelangen nicht möglich sei.

Die Acetylaether des Benzochinons liessen sich mit verdünnter Schwefelsäure leicht verseifen und gaben Essigsäure und Hydrochinone, welche bei der Oxydation mit Eisenchlorid sich zu den bezüglichen Chinonen oxydiren liessen. Man erkennt, dass man durch abwechselnde Behandlung mit Acetylchlorid oder Bromid, durch daraufolgende Verseifung des gebildeten Acetylaethers und Oxydation des gewonnenen Hydrochinons leicht, vom Chinon ausgehend, wie auf einer Treppe aufsteigend, zu dem Chlor- und Bromanil gelangen kann. Ich führte die Versuche in dieser Richtung nicht bis zum letzten Gliede durch, da für die Erklärung der Reaktionen nur die Anfangsglieder nothwendig waren.

Die Erklärung der von mir ausgeführten Versuche ist nach dem oben Gesagten kurz folgende: In gleicher Weise, wie bei den Halogenwasserstoffen, spalten Benzo- und Thymochinon vermöge ihrer oxydirenden Wirkung die Säurechloride resp. Bromide in Halogen und Säureradikale, und während diese die Chinone in Säureaether umwandeln, substituiren die freien Halogene ein oder zwei Wasserstoffatom des Benzolkernes:

$$C_6H_4O_2 + 2\,C_2H_3O,\ Cl = C_6H_4\begin{cases} O\,.\,C_2H_3O \\ O\,.\,C_2H_3O \end{cases} + Cl_2$$

$$C_6H_4\begin{cases} O\,.\,C_2H_3O \\ O\,.\,C_2H_3O \end{cases} + Cl_2 = C_6H_3Cl\begin{cases} O\,.\,C_2H_3O \\ O\,.\,C_2H_3O \end{cases} + HCl$$

$$C_6H_3Cl\begin{cases} O\,.\,C_2H_3O \\ O\,.\,C_2H_3O \end{cases} + Cl_2 = C_6H_2Cl_2\begin{cases} O\,.\,C_2H_3O \\ O\,.\,C_2H_3O \end{cases} + HCl$$

Es ist mir, wie ich in der folgenden eingehenderen Schilderung meiner Versuche erläutern werde, bei dem Behandeln von Chinon mit Acetylbromid gelungen, die drei den angeführten Reaktionsgleichungen entsprechenden Aether zu gewinnen, sodass die Richtigkeit der Auffassung, wie ich sie soeben entwickelt habe, wohl keinem Zweifel unterliegt.

Ich erhielt zunächst Hydrochinondiacetat, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}O\\O\end{cases} + 2\,C_2H_3O.Br = C_6H_4\begin{cases}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{cases} + Br_2$$

Das Brom welches theilweise als solches bei der Reaktion entweicht, wirkt sofort substituirend und zwar entsteht Monobromderivat:

$$C_6H_4\begin{cases}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{cases} + Br_2 = C_6H_3Br_2\begin{cases}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{cases} + HBr$$

Gleichzeitig trifft freies Brom auf bereits gebildeten Monobromaether und setzt diesen unter Bildung von Bromwasserstoff zu Dibromaether um:

$$C_6H_3Br\begin{cases}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{cases} + Br_2 = C_6H_2Br_2\begin{cases}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{cases} + HBr$$

Nach der Auffassung Graebe's ist die Entstehung von chlorfreiem Produkt in keiner Weise zu erklären.

Versuche mit Benzochinon.

Darstellung des Chinons.

Ich bediente mich, abgesehen von einigen kleinen Modificationen, der von R. Nietzki angegebenen Methode.

1 Theil Anilin wurde in einer Mischung von 8 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 50 Thln. Wasser gelöst und zu der kalten Lösung in kleinen Portionen Kaliumbichromat eingetragen, wobei man dafür sorgt, dass keine fühlbare Temperaturerhöhung eintritt. Die Flüssigkeit wird anfangs tief grünschwarz. Bei weiterem Zusatz von Bichromat ändert sich die Farbe in ein schmutziges Rothbraun um, welches schliesslich in ein reines tiefes Braun übergeht. Ist dieser Farbenton erreicht, so lässt man einige Stunden ruhig stehen, schüttelt dann mit Aether aus und erhält wenn man die aetherischen Lösungen

nicht zu weit abdunstet, ein Chinon, welches für die Versuche vollkommen brauchbar ist.

Ich verarbeitete in dieser Weise 80 gr Anilin und erhielt daraus 55—56 gr reines Chinon.

Chinon und Acetylchorid.

Die Einwirkung geht in gelinder Wärme vor sich. Die erhaltene Lösung wurde in Wasser gegossen, worin sie sofort crystallinisch erstarrte. In Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht, schieden sich zunächst lange, farblose Nadeln aus, welche bei 138—140° schmolzon.

0,1759 gr mit Ca O geglüht, lieferten
0,2985 grm Ag Cl — 0,07384 grm Cl

berechnet für
$C_6 H_2 Cl_2 (C_2 H_3 O)_2 O_2$ — Gefunden:

$Cl = 27{,}00\,\%$ — $Cl = 26{,}76\,\%$.

Die Verbindung ist identisch mit der von Levy und Schultz durch Kochen von Dichlorhydrochinon mit Essigsäureanhydrid dargestellten α-Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 141° angegeben wird.

Die Verbindung lässt sich sehr leicht durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure verseifen. Es schieden sich beim Erkalten der Lösung lange bei 166—168° schmelzende Nadeln von Dichlorhydrochinon ab, welche bei der Oxydation mit Eisenchlorid Dichlorchinon von 159—160° Schmelzpunkt gaben.

Die alkoholische Mutterlauge scheidet bald neben den Nadeln der Dichlorverbindung dicke Tafeln des Monochloraethers ab. Durch Auslesen und umkrystallisiren wurden dieselben gereinigt und stimmten dann in allen Eigenschaften mit dem Chlorhydrochinondiacetat: $C_6 H_3 Cl (O . C_2 H_3 O)_2$ von Levy und Schultz überein. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 72° C.

0,1825 gr lieferten mit Ca O geglüht
0,1195 gr Ag Cl — 0,02956 gr Cl

berechnet für: $C_6 H_3 Cl (C_2 H_3 O)_2 O_2$	Gefunden:
Cl = 15,53 %	Cl = 16,20 %.

Beim Verseifen wurde Chlorhydrochinon von 103 — 104° Schmelzpunkt erhalten, (Levy und Schultz. 106°), welches durch Oxydation mittelst Eisenchlorid in Chlorchinon von 37—38° Schmelzpunkt übergeht.

Die letzten Laugen wurden mit Wasser gefüllt; es schied sich ein öliges Produkt ab, welches nicht fest wurde. Durch Zusatz von Natronlauge ging dasselbe in Lösung und nach dem Ansäuern konnte durch Aether Hydrochinon und Monochlorhydrochinon (Schmelzpunkt 103° C — 23,88% Cl extrahirt werden, welche in Form von Acetylverbindungen in den Mutterlaugen gewesen sein müssen.

Chinon und Acetylbromid.

Trägt man Chinon in Acetylbromid ein, so findet schon in der Kälte eine lebhafte Reaktion, verbunden mit starker Erwärmung, statt, indem sich das Chinon unter Entwicklung von Bromwasserstoff nnd freiem Brom mit gelber Farbe auflöst. Sehr bald erstarrt das ganze zu einer hellgelben krystallinischen Masse, welche nach dem Auswaschen mit Wasser ein fast weisses Gemenge von verfilzten Nädelchen darstellt. Man verfährt bei der Darstellung am besten in der Art, dass man etwas mehr als die berechnete Menge (2 Mol.) Acetylbromid in einen Kolben mit aufgesetzter Chlorcalciumröhre bringt und nun das Chinon (1 Mol.) in kleinen Portionen einträgt; zweckmässig ist es, den Kolben während der Reaktion etwas abzukühlen, da sich die gebildeten Acetylaether sehr leicht unter Abspaltung von Essigsäure verseifen. Man lässt nun den Kolbeninhalt erkalten und wäscht das krystallinische Reaktionsprodukt mit Wasser aus. Darauf löst man in Alkohol, kocht kurze Zeit mit Thierkohle und lässt die Lösung erkalten. Es

scheiden sich dann feine, weisse Nädelchen aus, welche den Schmelzpunkt 159,5° zeigen.

Da die Verbindung stets nur in sehr geringer Menge entstand, so konnte ich nur eine Brombestimmung desselben ausführen:

0,222 gr Substanz gaben 0,2301 gr Ag Br.
entsprechend 0,09791 gr Br.

Die Formel für Dibromhydrochinondiacetat
$C_6 H_2 Br_2 (O . C_2 H_3 O)_2$ verlangt: 42,5% Br.
Gefunden: 44,1% Br.

Dass der Bromgehalt um 1,6% zu hoch gefunden wurde rührt wahrscheinlich von einer Beimengung von Dibromhydrochinon her. Da letzteres selbst durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol nicht völlig entfernt werden konnte, so darf wohl angenommen werden, dass sich der Aether beim Kochen mit Alkohol stets in kleinen Portionen verseift. Ich verweise hierbei auf eine Abhandlung Nietzki's, welcher gelegentlich der Beschreibung des von ihm zuerst dargestellten Diacetylhydrochinons erwähnt, dass sich letzteres schon durch längeres Waschen mit Wasser in Hydrochinon und Essigsäure spaltet.

Dibromhydrochinondiacetat $C_6 H_2 Br_2 \begin{cases} O . C_2 H_3 O \\ O . C_2 H_3 O \end{cases}$

wird von heissem Petrolaether ziemlich leicht aufgenommen, ebenso von Benzol und scheidet sich auf Zusatz von Benzin in feinen Nädelchen aus. Aus warmem Eisessig, worin es sehr leicht löslich, krystallisirt es bei vorsichtigem Zusatz von Wasser in schönen Nadeln von 159,5° Schmelzpunkt. Chloroform und Aether lösen es ebenfalls sehr leicht. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird es leicht verseift. Beim Erkalten scheidet sich Dibromhydrochinon in langen farblosen Nadeln aus.

0,1994 gr Substanz gaben 0,2796 gr Ag Br.
Die Formel $C_6 H_2 Br_2 (O H)_2$ verlangt 59,70 % Br.
Gefunden 59,66 % Br.

Es besitzt den Schmelzpunkt 186° und ist den Eigenschaften zufolge identisch mit dem von Sarauw beschriebenen Dibromhydrochinon. Aus letzterem kann der Diacetylaether leicht wieder zurückgebildet werden. Man löst zu dem Zwecke das Dibromhydrochinon in Essigsäureanhydrid, erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade und setzt Wasser zu. Die gefällten Nädelchen des Diacetylaethers haben den Schmelzpunkt 161°.

Durch Oxydation mit Eisenchlorid kann man aus dem Dibromhydrochinon leicht Dibromchinon darstellen. Dasselbe stellt hellgelbe Blättchen dar, die bei 188° schmelzen; es ist das bereits von Sarauw beschriebene Produkt.

In den alkoholischen Mutterlaugen des Dybromhydrochinondiacetats ist in grösserer Menge der Monobromaether enthalten. Man fällt die Mutterlauge mit Wasser und erhält ein braunes Oel, aus welchem man durch Waschen mit verdünnter Natronlauge den Monobromaether als weisse körnige Substanz isoliren kann. Derselbe wird sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht. Beim Verdünnen der klaren Lösung mit Wasser, scheidet sich der Aether als filzige weisse Masse ab, welche bei 71—73° schmilzt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2674 gr Substanz ergab 0,4274 gr CO_2
0,0896 gr H_2O
0,3314 gr Substanz ergab 0,2441 gr AgBr
0,2956 gr » » 0,2190 » AgBr

berechnet für $C_6H_3Br(O.C_2H_3O)_2$				gefunden: I.
C_{10}	= 120	—	43,9 %	43,5
H_9	= 9	—	3,29 %	3,72
Br	= 80	—	29,3 %	31,3—31,5
O_4	= 64			
$C_{10}H_9BrO_4$	273			

Auch hier gahen die Analysen einen zu hohen Bromgehalt, sodass das bei dem Dibromaether in Bezug auf dessen leichte

Zersetzlichkeit gesagte, ebenfalls bei dem Monobromaether Geltung findet.

Monobromdiacetylhydrochinon $C_6H_3Br\begin{cases}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{cases}$ löst sich sehr leicht in Alkohol. Aus warmem Petrolaether krystalisirt es in zarten, zu Warzen gruppirten spiesigen Kryställchen. Von Benzol, von warmem Benzin und Eisessig wird es sehr leicht aufgenommen. Mit verdünnter Schwefelsäure wird es ausserordentlich leicht verseift. Durch Aether wird der Lösung Bromhydrochinon entzogen, welches aus Ligroïn in weissen Nädelchen krystallisirt und bei 110—112° schmilzt. Es enthielt 42,8% Br und ist das von Wichelhaus und Sarauw beschriebene Monobromhydrochinon (—42,3% Br). Essigsäureanhydrid führt das Hydrochinon beim Erwärmen auf dem Wasserbade wieder in den Diacetylaether über. Es wird der wässerigen Lösung durch Aether entzogen und hat den Schmelzpunkt 71—72° C. Durch Oxydation mit Eisenchlorid entsteht Bromchinon vom Schmelzpunkte 55—56°. Es ist identisch mit dem von Sarauw dargestellten Bromchinon.

Aus der alkalischen Lösung, welche beim Waschen des braunen Oeles mit verdünnter Natronlauge erhalten wurde, kann durch Aether, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, Bromhydrochinon in nicht unerheblicher Menge gewonnen werden. Es hat nach dem Reinigen aus Toluol den Schmelzpunkt 110—111° und stimmt in allen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen überein (42,2% Br gefunden).

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass es mir bei einem Versuche gelungen ist, neben den beiden gebromten Diacetylaethern reines Hydrochinondiacetat von 123° Schmelzpunkt zu erhalten.

0,2484 gr Substanz gaben 0,5650 gr CO_2
und 0,1102 gr H_2O

berechnet auf:		Gefunden:
$C_6H_4(OC_2H_3O)_2$		
$C_{10} = 120$	— 61,85	61,47
$H_{10} = 10$	— 5, 1	4,92
$O_4 = 64$	— —	
$C_{10}H_{10}O_4 = 194$		

Die Bildung des bromfreien Diacetats verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}O\\O\end{cases} + 2\,C_2H_3O,Br = C_6Br\begin{cases}O\,.\,C_2H_3O\\O\,.\,C_2H_4O\end{cases} + Br_2$$

Die Formeln für die beiden gebromten Diacetylaether sind bereits in der Einleitung angeführt.

Chinon und Benzoylchlorid.

Es wurde 1 Thl. Chinon mit 2 Thln. Benzoylchlorid übergossen und die erhaltene tief braune Lösung etwa 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Der erkaltete Röhreninhalt stellte eine braune aus verfilzten Nadeln bestehende Masse vor. Die Röhre wurde geöffnet, der Inhalt mit Alkohol in eine Schale gespült und mit Wasser gut ausgekocht. Nachdem abfiltrirt und mit heissem Wasser mehrere Male ausgewaschen ist, erhitzt man mit Alkohol, worin sich der grössere Theil unter Zurücklassung eines weissen Pulvers auflöst; die Lösung wurde mit Thierkohle gekocht und schied nach dem Filtriren beim Kaltwerden ein weisses, aus wolligen Nadeln bestehendes Reaktionsprodukt aus, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol den Schmelzpunkt 133° hatte.

I. 0,1283 gr Substanz ergaben mit CaO geglüht
0,0518 gr AgCl — 0,01281 gr Cl

II. 0,2345 gr Substanz ergaben mit CaO geglüht
0,0960 gr AgCl — 0,0237 gr Cl

Berechnet für	Gefunden:
$C_6H_3Cl(O, C_6H_5CO)_2$	
$\widetilde{Cl = 10{,}07\ \%}$	$\widetilde{Cl = 9{,}98\ \%}$
	$Cl = 10{,}11\ \%$

Es lag demnach das von Levy und Schultz beschriebene Chlorhydrochinondibenzoylat vor.

Der in Alkohol unlösliche, weisse pulverige Rückstand wurde von heissem Benzohl leicht aufgenommen und schied sich beim Erkalten in kleinen, farblosen Blättchen vom Schmelzpunkte 199° ab.

0,2392 gr Substanz gaben 0,6582 gr CO_2
0,0986 gr H_2O

berechnet für $C_6H_4\begin{cases}O.C_6H_5O\\O.C_6H_5O\end{cases}$

				Gefunden:
C_{20}	=	240	— 75,47	75,35
H_{14}	=	14	— 4,40	4,57
O_4	=	64	— —	
$C_{20}H_{14}O_4$	=	318		

Die Verbindung ist demnach das von Doebner und Wollf[1]) beschriebene Dibenzoylhydrochinon, mit welchem sie in allen Eigenschaften übereinstimmt.

Die Bildung der beiden Verbindungen erkläre ich durch folgende Gleichungen:

I. $C_6H_4\begin{cases}O\\O\end{cases} + 2\,C_6H_5CO, Cl = C_6H_4\begin{cases}O.C_6H_5CO\\O.C_6H_5CO\end{cases} + Cl_2$

II. $C_6H_4\begin{cases}O\,C_6H_5CO\\O\,C_6H_5CO\end{cases} + Cl_2 = C_6H_3Cl\begin{cases}O.C_6H_5CO\\O.C_6H_5CO\end{cases} + HCl$

Versuche mit Monochlorchinon.

Chlorchinon wirkt in derselben Weise auf Acetylchlorid- resp. Bromid ein wie Chinon. Es entstehen Acetylaether, welche

1) Berl. Ber. XII. 661.

ausserdem durch Chlor oder Brom weiter substituirt sind. Die Reaktion ist jedoch in so fern einfacher, als sich lediglich ein Acetylaether bildet, in welchem ein Atom Wasserstoff des Chlorchinons durch Halogen vertreten ist. Ich konnte weder den Acetylaether des Chlorchinons selbst, noch einen solchen, in dem drei Wasserstoffatome durch Halogen substituirt sind in den Produkten der Einwirkung finden. Hier beschränkt sich also der Process auf die zweite der folgenden Gleichungen:

$$C_6H_3Cl\begin{cases}O\\O\end{cases}> + 2\,C_2H_3O,\ Cl = C_6H_3Cl\begin{cases}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{cases} + Cl_2$$

$$C_6H_3Cl\begin{cases}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{cases} + Cl_2 = C_6H_2Cl_2\begin{cases}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{cases} + HCl$$

Zur Darstellung des Chlorchinons.

Ich bediente mich der Methode von Levy und Schultz: Man leitet, der Angabe zufolge, trocknes Salzsäuregas so lange in eine nicht zu concentrirte Lösung von Chinon in Chloroform, bis der zuerst gefällte braune Niederschlag vollständig in weisses Monochlorhydrochinon übergegangen ist. Dasselbe lässt sich leicht im Exsiccator mit Kalihydrat von Salzsäure befreien und stellt dann farblose Blättchen von 106° Schmelzpunkt dar.

Die Oxydation des Chlorhydrochinons führen Levy und Schultz mittelst doppeltchromsauren Kali's unter Eisabkühlung aus, indem sie angeben, dass die Oxdation durch Eisenchlorid keine günstigen Resultate ergeben habe. Da mir beim Ueberführen von Bromhydrochinon in Bromchinon die Oxydation mit Eisenchlorid sehr gut gelungen war, so konnte ich nicht einsehen, warum das Chlorhydrochinon bei der gleichen Behandlung grössere Schwierigkeiten in den Weg legen sollte. Ich führte deshalb die Oxydation auf diese Weise aus und habe gefunden, dass diese Methode nicht nur bedeutend einfacher und schneller auszuführen ist, sondern auch eine ungleich grössere Ausbeute gewährt. Ich will kurz anführen, wie ich

operirte. Das Chlorhydrochinon wurde in Wasser gelöst, in eine flache Porcellanschale gegossen und in die kalte Lösung langsam unter Umrühren Eisenchlorid eingetropft. Nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einem Brei von schwarzvioletten Krystallen. Durch weiteren Zusatz von Eisenchlorid nehmen dieselben die rein gelbe Farbe des Chlorchinons an. Die Oxydation geht so schnell und glatt, dass man bei vorsichtigem Zusatz von Eisenchlorid in der vom ungelösten Chlorchinon abfiltrirten Flüssigkeit nur wenige Tropfen überschüssiges Eisenchlorid hat. Die abfiltrirten getrockneten Nädelchen von Chlorchinon konnten direkt zu den folgenden Versuchen benutzt werden. Sie zeigten den Schmelzpunkt 57 °C, wie ihn auch Levy und Schultz angeben. Das Filtrat lieferte durch Ausschütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff weiteres Chlorchinon.

Chlorchinon und Acetylchlorid.

Es wurde Chlorchinon mit der berechneten Menge Acetylchlorid gelöst und in zugeschmolzener Röhre kurze Zeit im Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten des Inhalts schieden sich aus der gelben Lösung farblose Nadeln aus. Beim Oeffnen der Röhre entwich Salzsäuregas, ohne dass jedoch Chlor in dem Gase nachgewiesen werden konnte. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden von der öligen Flüssigkeit befreit und zeigten, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 141 °. Die Eigenschaften ergaben das bekannte Diacetyldichlorhydrochinon.

Das gelbe Oel enthielt noch weiteres Dichlorhydrochinondiacetat, während andere Verbindungen nicht aufgefunden wurden.

Chlorchinon und Acetylbromid.

Die Einwirkung von Acetylbromid auf Chlorchinon geht ebenso leicht und energisch vor sich, wie bei Chinon. Man operirt daher am besten im offenen Reagenzrohre. Es wurde

1 gr des Chinons in 2 Thln. Acetylbromid gelöst. Die Lösung erhitzt sich sehr bald unter Ausstossung von Bromwasserstoff und Bromdämpfen. Nach dem Erkalten wird die hellgelbe Lösung fest. Man erwärmt auf dem Wasserbade zur Entfernung von überschüssigem Bromacetyl, wäscht mit Wasser und gewinnt auf diese Weise ein rein weisses krystallinisches Reaktionsprodukt. Dasselbe lässt sich aus Alkohol reinigen und scheidet sich aus der heissen Lösung in feinen, weissen Nädelchen von 145—146° Schmelzpunkt aus.

Die Analyse ergab 26,07 % Brom, während die Formel $C_6 H_2 Cl Br (O C_2 H_3 O)_2$ verlangt: 26,10 % Br.

Das Chlorbromdiacetylhydrochinon ist in heissem Petrolaether ziemlich löslich, daraus beim Erkalten in kurzen Nädelchen anschiessend. Von kaltem Alkohol wird es sehr schwer aufgenommen, leichter in der Hitze. In heissem Eisessig ist es leicht löslich, ebenso in Chloroform und Benzol.

Kocht man den Aether mit verdünnter Schwefelsäure, so spaltet er sich in Essigsäure und Chlorbromhydrochinon, welches sich aus der erkaltenden Lösung in farblosen, langen Nadeln vom Schmelzpunkte 171—172° abscheidet.

Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger leicht in heissem Wasser. In kaltem Petrolaether wird es schwer gelöst, leichter in heissem Chloroform nimmt es leicht auf.

In heisser Lösung mit Eisenchlorid oxydirt, geht es in das Chlorbromchinon über, das aus der Lösung in gelben rautenförmigen Täfelchen auskrystallisirt und bei 168—169° schmilzt.

Chlorbromhydrochinon, sowie Chlorbromchinon sind bereits von Levy und Schultz angeführt, jedoch ohne Angabe des Schmelzpunktes.

Versuche mit Bromchinon.

Ich stellte mir das Bromchinon durch Oxydation des bei der Verseifung von Monobromhydrochinondiacetat erhaltenen

Bromhydrochinons dar. Die Oxydation geht mit derselben Leichtigkeit vor sich, wie beim Chlorhydrochinon. Die Lösung desselben färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid unter Trübung rothbraun und wird nach und nach bei weiterem Zusatze von Eisenchlorid wieder klar. Während sich ein Theil des Bromchinons direkt absetzt, wird das in Lösung befindliche Chinon am zweckmässigsten durch Schwefelkohlenstoff entzogen. Näheres hierüber gibt Sarauw an.

Bromchinon und Acetylbromid.

Monobromchinon geht, in derselben Weise wie Chinon mit Bromacetyl behandelt, in das bereits oben erwähnte Dibromhydrochinondiacetat über vom Schmelzpunkte 161°. Auch hier entsteht ausschliesslich der Dibromaether.

Versuche mit Thymochinon.

Das Thymochinon reagirt ebenfalls sehr leicht mit Säurechloriden und Bromiden. Auch hier entstehen unter Entweichen von Halogenwasserstoff und freiem Halogen — wenigstens freiem Brom, Chlor konnte nicht constatirt werden — gebromte resp. gechlorte Diacetylaether. Das Hauptprodukt der Einwirkung ist wie beim Benzochinon, ein Monohalogenderivat; mit Benzoylchlorid gelang es mir, wenn auch nur in sehr geringer Menge, einen Dichloraether zu gewinnen.

Darstellung des Thymochinons.

Ich stellte das Thymochinon nach der von Schiff angegebenen Methode aus Nitrosothymol dar. Zur Oxydation des Amidothymols benutzte ich jedoch nicht Eisenchlorid, sondern, wie es zuerst Wüllfing, angibt, Kaliumbichromat. Das überdestillirte Thymochinon wurde zwischen Fliesspapier abgepresst und zeigte den Schmelzpunkt 45,5° C.

Thymochinon und Acetylchlorid.

Es wurde 1 Thl. Thymochinon mit 2 Thln. Acetylchlorid übergossen, wobei sich das erstere zu einer gelben öligen Flüssigkeit auflöst. Nachdem das ganze in einer zugeschmolzenen Röhre etwa 4 Stdn. im Wasserbade erhitzt worden war, öffnete ich die Röhre. Unter starkem Aufschäumen entwich Salzsäuregas, ohne dass sich jedoch dem Auge freies Chlor zu erkennen gab. Der Inhalt wurde nun in kaltes Wasser gegossen und erstarrte hier in kurzer Zeit zu einem weissen krystallinischen Pulver, welches getrocknet und in Alkohol gelöst, darauf kurze Zeit mit Thierkohle gekocht und filtrirt wurde. Die farblose Lösung setzte sehr bald grosse farblose, klare Krystalle ab, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel bei 87—88° lag. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2376 gr Substanz gaben 0,1187 Ag Cl
0,2509 » » » 0,5427 gr CO_2
0,1330 » H_2O

Berechnet auf

$C_6HCl\begin{cases}(O\,CH_3\,CO)_2\\CH_3\\C_3H_7\end{cases}$

			Gefunden:
C_{14} = 168	— 59,05	. . . . .	— 58,99
H_{17} = 17	— 5,9	. . . . .	— 5,89
Cl = 35,5	— 12,47	. . . . .	12,36
O_4 = 64			
284,5			

Das Monochlorthymohydrochinondiacetat

$C_6HCl\begin{cases}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\\CH_3\\C_3H_7\end{cases}$

ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, weniger leicht in Petrolaether; aus letzterem Lösungsmittel scheidet es sich in farblosen Warzen aus, welche von spitzen, rhombenförmigen Täfelchen gebildet sind. Aus seiner Lösung in Eisessig erhält

man bei freiwilligem Verdunsten desselben grosse, anscheinend monokline Krystalle mit scharfausgebildeten stark glänzenden Flächen.

Aus der alkoholischen Mutterlauge setzten sich weitere Krystalle des Monochloraethers ab. Die letzten Theile der Mutterlauge gaben nur öliges Produkt

Thymochinon und Acetylbromid.

Acetylbromid wirkt auf Thymochinon eben so energisch ein wie auf Benzochinon. Die gelbe Lösung erhitzt sich sehr rasch und es entweichen unter starkem Aufschäumen Ströme von Bromwasserstoff und Brom. Sobald die Gasentwicklung beendet ist, wird die anfangs leichtbewegliche Lösung dickflüssig und es scheiden sich nach dem Erkalten grosse, farblose rhomboëderähnliche Krystalle aus. Bei den ersten Versuchen operirte ich in einer Glasröhre, welche nach Beendigung der ersten heftigsten Einwirkung zugeschmolzen wurde. Nach dem Erkalten wurde die Röhre vorsichtig umgekehrt, um das zähe gelbe Oel von den bereits gebildeten Krystallen nach dem anderen Ende der Röhre abfliessen zu lassen und nun wurde dieses in Wasser getaucht und etwa eine Stunde lang auf 100° erwärmt. Aus dem erkalteten Röhreninhalt schied sich dann eine neue Quantität Krystalle ab. Der ölige Theil wurde nach dem Oeffnen der Röhre in Wasser gegossen, worin er sehr schnell erstarrt. Es wurde in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht. Die Lösung setzte nach dem Erkalten grosse farblose Krystalle, welche wie die direkt abgeschiedenen bei 91° schmolzen.

0,2280 gr	Substanz lieferten	0,4248 gr	CO_2
		0,1060 »	H_2O
0,2304 gr	» »	0,4308 »	CO_6
		0,1120 »	H_2O
0,2474 gr	» »	0,1444 »	Ag Br
0,1358 gr	» »	0,0762 »	»

Berechnet auf

$C_6HBr\begin{cases}(O\,C_2H_3O)_2\\CH_3\\C_3H_7\end{cases}$

		Gefunden:	
$C_{14} = 168 - 51{,}06$	. . . . .	50,81	50,99
$H_{17} = 17 - 5{,}17$	. . . . .	5,17	5,39
$Br = 80 - 24{,}31$	. . . . .	24,31	23,80
$O_4 = 64$			
329			

Bei späteren Versuchen modificirte ich das eben beschriebene Verfahren in so fern, als ich das Thymochinon, meist in Portionen von je 2 gr, in einem möglichst weiten Reagenzcylinder mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetylbromid übergoss und nach beendigtem Aufschäumen einfach im Wasserbade kurze Zeit erhitzte und dann sofort in kaltes Wasser goss. Die Masse wurde unter Wasser mit einem Pistill sorgfältig durchgeknetet und erstarrt dann schnell krystallinisch.

Das auf diese Weise dargestellte Monobromdiacetylthymohydrochinon

$$C_6HBr\begin{cases}O.CH_3CO\\O.CH_3CO\\CH_3\\C_3H_7\end{cases}$$

stellt grosse, schön ausgebildete Krystalle vor, welche von heissem Petrolaether ziemlich leicht gelöst werden und sich beim Abkühlen der Lösung in warzenförmig gruppirten piessigen Krystallen absetzen. Leichter wird es von warmem Benzol oder Eisessig aufgenommen. Von heisser Kalilauge wird der Aether unter Verharzung zersetzt.

Aus dem Monobromaether lässt sich sehr leicht der Dibromaether gewinnen. Ich löste denselben zu dem Zwecke in Aether, fügte eine ziemlich verdünnte aetherische Lösung von Brom hinzu und liess einige Stunden verkorkt stehen. Beim Abdunsten des Aethers hinterblieben dann kleine quadratische Täfelchen von 121—122° Schmelzpunkt Eine Analyse des

Körpers wurde nicht ausgeführt, da Untersuchungen in dieser Richtung ausserhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit lagen, es ist jedoch nicht zweifelhaft, dass der gebildete Körper Dibromthymohydrochinondiacetat ist. Es löst sich etwas schwer in Alkohol und scheidet sich daraus in farblosen rektangulären Täfelchen ab.

Ein Theil des Monobromdiacetats wurde mit verdünnter Schwefelsäure im Kolben mit Rückflusskühler längere Zeit erhitzt. Die Lösung nahm eine gelbliche Färbung an, während sich der Monobromaether in ein braunes zähes Oel verwandelt hatte, welches unter keinen Umständen, selbst nach längerem Stehen unter Schwefelsäure wieder fest wurde. Dasselbe wurde mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt und durch die ganze Flüssigkeit Wasserdämpfe getrieben. Hierbei gingen wenig gelbe Oeltröpfchen über, welche jedoch selbst nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure nicht fest wurden. Eine Analyse derselben konnte nicht ausgeführt werden. Mit der Kupferperle gab sich ein ziemlich starker Bromgehalt zu erkennen.

Ich versuchte noch die Verseifung mit wässeriger Schwefelsäure in zugeschmolzener Röhre. Naeh 5—6 stündigem Erhitzen auf crc. 130° hatte sich eine dunkelrothe Lösung unter Abscheidung von kohliger Substanz gebildet. Es wurde filtrirt und auf dem Wasserbade mit Chromsäure oxydirt, wobei sich nach und nach gelbe Tröpfchen ausschieden, welche aber für die Analyse ungeeignet waren.

Thymochinon und Benzoylchlorid.

Thymochinon löst sich in Benzoylchlorid mit tief brauner Farbe auf. Eine tiefergreifende Einwirkung findet erst bei 100° statt. Es entweicht unter Aufschäumen Salzsäure, während die anfangs leichtflüssige Lösung ölartig zähe wird. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser gut ausgekocht, in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht. Aus der filtrirten Lösung schieden

sich kleine Kryställchen aus, welche nach häufigem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 190—191° schmolzen.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Dichlordibenzoylthymohydrochinons.

0,1754 gr Substanz gaben 0,1150 gr Ag Cl
0,1867 gr » » 0,4457 gr CO_2
0,0846 gr H_2O

Berechnet für $C_6Cl_2\{(O.C_6H_5CO)_2, CH_3, C_3H_7$

			Gefunden:
C_{24}	= 288	— 65,13	65,13
H_{20}	= 20	— 5,03	5,03
Cl_2	= 71	— 15,80	16,13
O_4	= 64		
	443		

Die Verbindung löst sich in heissem Alkohol sehr schwer. Benzol nimmt dieselbe sehr leicht auf, weniger leicht Petroläther.

Die alkoholischen Mutterlaugen schieden auf Zusatz von Wasser eine weisse Krystallmasse aus, welche nach häufigem Reinigen mit verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 116—118° hatten.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

0,2239 gr Substanz gaben 0,5767 gr CO_2
0,1102 » H_2O
0,2304 gr » » 0,5921 » CO_2
0,1098 » H_2O
0,1901 gr » » 0,0660 » Ag Cl

Berechnet für $C_6HCl\{(O.C_6H_5CO)_2, CH_3, C_3H_7$

			Gefunden:
C_{24}	= 288	— 70,5	69,85—70,09
H_{24}	= 21	— 5,14	5,46— 5,30
Cl	= 25,5	— 8,69	8,57
O_4	= 64		
	408,5		

Das Chlordibenzoylthymohydrochinon löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig auf. Beim Kochen mit Schwefelsäure wird es nicht verändert.

Die Entstehung der beiden Benzoylate wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$$\text{I. } C_6H_2\begin{cases}O_2\\CH_3\\C_3H_7\end{cases} + 2\,C_6H_5CO\,Cl = C_6H_2\begin{cases}(O.C_6H_5CO)_2\\CH_3\\C_3H_7\end{cases} + Cl_2$$

$$\text{II. } C_6H_2\begin{cases}O.C_6H_5CO\\CH_3\\C_3H_7\end{cases} + Cl_2 = C_6HCl\begin{cases}(O.C_6H_5CO)_2\\CH_3\\C_3H_7\end{cases} + HCl$$

$$\text{III. } C_6HCl\begin{cases}(O.C_6H_5CO)_2\\CH_3\\C_3H_7\end{cases} + Cl_2 = C_6Cl_2\begin{cases}(O.C_6H_5CO)_2\\CH_3\\C_3H_7\end{cases} + HCl$$

Versuche mit β. Naphtochinon.

Das β. Naphtochinon verhält sich den genannten Säurechloriden und Bromiden, besonders Acetylchlorid und Acetylbromid gegenüber, vollständig anders als Chinon und Thymochinon. Es entstehen bei der Einwirkung stets halogenfreie Derivate, welche wahrscheinlich als Monoacetylaether aufzufassen sind.

Acetylchlorid und β. Naphtochinon.

Acetylchlorid wirkt bei 100° auf β. Naphtochinon ein. Nach etwa zweistündigem Erwärmen im Wasserbade in zugeschmolzener Röhre hatte sich das β. Naphtochinon mit fast schwarzer Farbe aufgelöst. Die Lösung entwickelte beim Oeffnen der Röhre lebhaft Salzsäure und auf Wasserzusatz schied sich neben unverändertem Chinon ein braunes Oel ab, welches fest wurde. Dasselbe wurde mit Alkohol ausgekocht und hinterliess ein weisses körniges Pulver, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig und Toluol weisse

Nädelchen ergab. Dieselben erwiesen sich als chlorfrei und schmolzen zwischen 150—170°.

0,1968 gr Substanz gaben 0,5164 gr CO_2
0,0940 » H_2O
0,2118 gr » » 0,5498 » CO_2
0,1005 » H_2O

Demnach erscheint die Substanz als unreines Monoacetat des β. Naphtochinons.

Berechnet für $C_{10}H_6O_2\begin{cases}C_2H_3O\\H\end{cases}$

		Gefunden:
C_{12}	= 144 — 71,29	71,56 — 70,80
H_{10}	= 10 — 4,95	5,30 — 5,27
O_3	= 48	
	202	

Um dieses zu prüfen, wurde der Körper mit Essigsäureanhydrid einige Stunden in geschlossener Röhre auf 150—160° erhitzt, um ihn in das Diacetat überzuführen, dann aus Toluol umkrystallisirt und getrocknet. Der Schmelzpunkt lag nun bei 150—160°.

0,2155 gr Substanz gaben 0,5470 gr CO_2
0,0990 » H_2O
0,1810 gr » » 0,4550 » CO_2
0,0800 » H_2O

Berechnet für $C_{10}H_6O_2(C_2H_3O)_2$

		Gefunden:
C_{14}	= 168 — 68,85	69,23 — 68,55
H_{12}	= 12 — 4,92	5,10 — 4,91
O_4	= 64	
	244	

Es scheint hiernach in der That das Diacetat vorzuliegen.

Acetylbromid und β. Naphtochinon.

β. Naphtochinon löst sich in Acetylbromid unter schwacher Erwärmung und Entwicklung von Bromwasserstoff mit schwarzer Farbe auf. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade in zugeschmolzener Röhre hatte sich aus der schwarzen Lösung eine weisse krystallinisch körnige Verbindung abgeschieden. Es wurde in Wasser gegossen, ausgewaschen und mit Alkohol ausgekocht, wobei eine bräunliche körnige Masse erhalten wurde, welche zwischen 155—170° schmolz.

Unzweifelhaft ist dieser Körper mit dem aus Acetylchlorid erhaltenen identisch. Da er aber selbst nach häufigem Umkrystallisiren aus Eisessig stets eine schmutzig bräunliche Färbung zeigte und auf diesem Wege auch nicht völlig von anhaftendem Brom befreit werden konnte, so wurde eine Verbrennung desselben nicht vorgenommen.

Was endlich die Versuche mit α-Naphtochinon und Phenanthrenchinon betrifft, so wurde bereits in der Einleitung das Nöthige hierüber gesagt. Das α-Naphtochinon liefert bei der Behandlung mit Acetylchlorid dunkelgefärbte Körper, während Phenanthrenchinon, wie es scheint, überhaupt keine Verbindungen mit Acetylchlorid eingeht.

Schlusswort.

Vergleichen wir die verschiedenen Chinone mit einander in Bezug auf ihr Verhalten gegen die angeführten Säurechloride und Bromide, so ergiebt sich eine grosse Aehnlichkeit zwischen Benzo- und Thymochinon. Beide reagiren leicht; sie bilden zunächst Acetylaether, welche durch das freiwerdende Halogen zu Mono- und Dihalogenaethern substituirt werden. Es ergibt sich hieraus, dass dieselben ohne Frage in der Constitution ähnlich sind; weitere Schlüsse sind auf Grund obiger Versuche nicht zu machen.

Anders verhalten sich dagegen α- und β-Naphtochinon. Von diesen wirkt β-Naphtochinon am besten ein und zwar entstehen höchst wahrscheinlich Monoacetylaether, welche auffallender Weise völlig Halogenfrei sind.

α-Naphtochinon ist viel weniger reaktionsfähig als das β-Naphtochinon. Die entstehenden dunkelgefärbten Körper scheinen eine andere Constitution als die erwähnten Derivate des β-Naphtochinons zu haben.

Phenanthrenchinon endlich reagirt, wie oben bemerkt, gar nicht auf die erwähnten Säurehalogene.

Vorliegende Arbeit wurde während der letzten Semester in dem chemischen Universitätslaboratorium zu Marburg ausgeführt. Dem Direktor desselben, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Zincke spreche ich für die freundliche Unterstützung, welche er mir zu Theil werden liess, meinen besten Dank aus.